

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238778

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl. C08L 67/00
B29C 47/00
C08J 5/00
C08K 5/00
// B29K 67:00

(21)Application number : 2002-038888

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.2002

(72)Inventor : NISHIMOTO AKIRA
NISHIDA MITSUO
IRITANI OSAMU

(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION FOR ODD-SHAPED EXTRUSION AND MOLDED ITEM OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester resin composition for odd-shaped extrusion which does not sag during extrusion, exhibits an improved shape accuracy of the corner or edge section of an extrudate between an extrusion die and a sizing device, can give a transparent product improved in resistance to whitening on bending, and gives an odd-shaped extrudate having sufficient mechanical properties and excellent in resistances to solvents, detergents, and whitening on bending.

SOLUTION: This polyester resin composition for the odd-shaped extrusion contains an amorphous polyester, a reactive compound, and a crystalline polyester and/or a crystal nucleating agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238778

(P2003-238778A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 47/00		B 2 9 C 47/00	4 F 2 0 7
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-38888(P2002-38888)

(22) 出願日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 西本 晃

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西田 光生

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 入谷 治

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物及びこれを用いた成形品

(57) 【要約】

【課題】 成形時の樹脂ダレを起こさず、ダイ・サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度が向上し、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を向上し、かつ十分な機械的特性を有する異形押出し成形品を与え、さらにその成型品の耐溶剤性、耐洗剤性、耐折り曲げ白化性に優れる異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 非晶性ポリエステル、反応性化合物を必須成分とし、さらに結晶性ポリエステルおよび／または結晶核剤を含むことを特徴とする異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (ア) 非晶性ポリエステル、(イ) 反応性化合物を必須成分とし、さらに(ウ) 結晶性ポリエステルおよび/または(エ) 結晶核剤を含むことを特徴とする異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 (ア) 非晶性ポリエステルが、炭素数 8～14 の芳香族ジカルボン酸と炭素数 2～10 の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることを特徴とする請求項 1 に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 (ア) 非晶性ポリエステルの炭素数 8～14 の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸あるいはイソフタル酸であることを特徴とする請求項 2 に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 (ア) 非晶性ポリエステルの炭素数 2～10 の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれた少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 (イ) 反応性化合物がグリシジル基および/またはイソシアネート基を 1 分子あたり 2 個以上含有することを特徴とする請求項 1～4 に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】 (イ) 反応性化合物の添加量が、(ア) 非晶性ポリエステル 100 重量部に対して 0.1 重量%以上 20 重量%以下である請求項 1～5 に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 7】 (イ) 反応性化合物の重量平均分子量が 200 以上 50 万以下である請求項 1～6 に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 8】 (ウ) 結晶性ポリエステル樹脂の融点が 90～220℃であることを特徴とする請求項 1～7 に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 9】 (ウ) 結晶性ポリエステルが、その全グリコール成分を 100 モル%としたとき、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールのうち少なくとも 1 種を 50 モル%以上含むことを特徴とする請求項 1～8 に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1～9 に記載の樹脂組成物を異形押出し加工して得られた成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、異形押出し成形加工に適したポリエステル樹脂組成物に関する。詳しくは、成形時の樹脂ダレを起こさず、ダイ～サイジング間

での製品のコーナー、エッジ部の形状精度が向上し、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を向上し、かつ十分な機械的特性を有する異形押出し成形品を与え、さらにその成型品の耐溶剤性、耐洗剤性、耐折り曲げ白化性に優れる異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、建材製品としての窓枠や雨樋等をプラスチックで製造する上で、異形押出し成形加工が採用されている。異形押出し成形に使用する樹脂には、ダイの複雑な形状に追従し、寸法精度が良好である特性を要求される。これまではそれら両特性に加えてコスト面から塩化ビニル樹脂(以下、塩ビ)やポリオレフィン樹脂が一般に使用されてきた。特に接着性が必要とされる用途においては、一般的に各種接着剤との接着性が良くないポリオレフィンを使用し難く、塩ビが主要な樹脂素材となっている。しかしながら近年の種々の問題より塩ビ系樹脂を他の素材に置き換えようとする動きがある。数ある代替素材の内、ポリエステルはその物理的性状、環境適性、接着特性、価格等の面より有力な素材である。しかし、異形押出し成形加工に使用されている塩ビをポリエステルで代替するに当たっては大きな課題がある。

【0003】 一般に、異形押出し成形加工の工程は、混練押出し工程から始まり、異形金型工程、サイジング工程、冷却工程、カッティング工程、二次加工工程の順序で進む。ポリエステル樹脂をそれらの工程に適用した場合、異形金型からサイジング工程に向かう途中で、樹脂の熔融強度が不足するために樹脂のタレが生じ、次の工程に進めない、もしくは適切な形状を保つことができなかった。

【0004】 形状保持について詳細に説明すれば、異形押出し成形加工においては通常の押出成型加工とは異なり、成形材料の形状が非常に複雑であり、さらには中空である場合も多い。さらに異形押出製品は鋭いコーナー部あるいは開放部の端にはエッジ部を持つ場合が多く、熔融強度の不足した樹脂では樹脂がサイジング部に達するまでにコーナー部、エッジ部が丸くなってしまいう欠点が目立つ。この欠点が顕在化しやすい。

【0005】 通常、これらの問題を解決するためにはサイジング工程にて多板サイジング方式、あるいは真空サイジング方式等を用いて強制的に形状を整える。しかし、この場合はポリマーを冷却中に強制的な変形を与えるため、製品中に残留応力が残り、製品が溶剤、溶剤蒸気、急激な温度変化によりストレスクラッキングが発生する問題がある。よってこれらの問題を抑制するためには、通常の押出加工に比較してさらなる熔融強度特性の向上が求められる。

【0006】 上記問題を解決するために種々の対策が試みられてきた。たとえば特開平 9-290451 号公

報、WO00/77096号公報のようにポリマーを分岐状とし、ダイ中の高せん断域では樹脂の粘度を低下させ、押出後の無せん断域で粘度を回復させることによって熔融強度を保持させる方法が提案されている。

【0007】以上の対策は確かにある程度の熔融強度の向上効果及び樹脂ダレの改善効果を発現させることができるが、効果としてはまだ不足のためさらなる改善が望まれていた。

【0008】また、ブロー押出用途ではあるが、反応性の熔融強度向上剤として、特許第3237913号に重量平均分子量が100万～400万の反応性を持つ熔融強度増強剤が提案されている。すなわち、透明な非晶性のポリエステル樹脂に対し、屈折率を同じに調整した熔融強度増強剤を添加することで透明性の樹脂組成物を得られることが提案されている。しかし、この成型物を施工する等の取り付け時に、少しの折り曲げでも、熔融強度向上剤と非晶性ポリエステル間の相溶性が悪いためかボイドが発生し、折り曲げ時に白化する場合があった。つまり、熔融強度向上剤の分子量が大きすぎると、非晶性ポリエステル間における界面の長さが長いためにボイドの大きさが可視領域以上になる可能性が大きいため折り曲げ白化には不利であり、改善が期待されていた。さらには、上記の樹脂組成物の成型物は、溶剤や洗剤といった化学薬品に対する耐性が弱く、施工時あるいは通常の清掃の際、溶剤や洗剤で拭き取りを行うと白化や膨潤を起こしてしまい外観を損ねてしまう問題もあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、異形押出し加工時に起こる樹脂ダレ改善と、ダイ～サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度向上、透明製品における耐折り曲げ白化性、さらにその成型品の耐溶剤性、耐洗剤性を改善した異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を達成すべく、鋭意研究した結果、非晶性ポリエステル、反応性化合物を必須成分とし、さらに結晶性ポリエステルおよび／または結晶核剤を配合することにより、上記問題を改善できる異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物を得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】すなわち本発明は以下の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物及びこれを用いた成形品である。

【0012】(1) (ア) 非晶性ポリエステル、(イ) 反応性化合物を必須成分とし、さらに(ウ) 結晶性ポリエステルおよび／または(エ) 結晶核剤を含むことを特徴とする異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0013】(2) (ア) 非晶性ポリエステルが、炭素

数8～14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることを特徴とする(1)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0014】(3) (ア) 非晶性ポリエステルの炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸あるいはイソフタル酸であることを特徴とする(2)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0015】(4) (ア) 非晶性ポリエステルの炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする

(2)または(3)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0016】(5) (イ) 反応性化合物がグリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有することを特徴とする(1)～(4)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0017】(6) (イ) 反応性化合物の添加量が、(ア) 非晶性ポリエステル100重量部に対して0.1重量%以上20重量%以下である(1)～(5)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0018】(7) (イ) 反応性化合物の重量平均分子量が200以上50万以下である(1)～(6)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0019】(8) (ウ) 結晶性ポリエステル樹脂の融点が90～220℃であることを特徴とする(1)～

(7)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0020】(9) (ウ) 結晶性ポリエステルが、その全グリコール成分を100モル%としたとき、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジメタノール、シクロヘキサジメタノールのうち少なくとも1種を50モル%以上含むことを特徴とする(1)～(8)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0021】(10) (1)～(9)に記載の樹脂組成物を異形押出し加工して得られた成形品。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物は、(ア) 非晶性ポリエステルが必須である。ポリエステル樹脂が非晶性であれば、結晶に由来する白化が起こりにくいために製品に透明性を発現させることができる。

【0023】ここで言う非晶性とは以下のように定義する。すなわち示差走査熱量計(DSC)を用いて-100℃から300℃まで20℃/分の速度で昇温した後、50℃/minで300℃から-100℃まで冷却し、

次に-100℃から300℃まで20℃/minの速度で再度昇温する。その2度の昇温過程のどちらにも明確な融解ピークを持たないことを示す。逆に結晶性とは同様な条件でDSCを測定すると明確な融解ピークを示すことである。

【0024】本発明に用いられる(ア)非晶性ポリエステル樹脂は炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが望ましい。ここでいう主成分とは全酸成分及びグリコール成分をそれぞれ100モル%としたとき、両成分それぞれが50モル%以上、好ましくは60モル%、さらに好ましくは65モル%以上である。両成分が50モル%未満になると異形押し加工して得られる成形品の伸度及び機械的物性が低下することがある。

【0025】本発明に用いられる(ア)非晶性ポリエステル樹脂のうち炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸あるいはイソフタル酸であることが望ましい。これらのジカルボン酸を使用すると異形押し加工して得られる成形品の伸度及び機械的物性がさらに向上する。好ましくはテレフタル酸を50モル%以上、さらには60モル%以上含むものであることが好ましく、テレフタル酸とイソフタル酸の両方をふくむものも好ましい。

【0026】本発明に用いられる(ア)非晶性ポリエステル樹脂は、上記のテレフタル酸、イソフタル酸以外の他の多価カルボン酸を共重合しても良く、例えばオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン酸、ダイマー酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸等の公知のものが使用できる。

【0027】本発明に用いられる(ア)非晶性ポリエステルのうち炭素数2~10の脂肪族または脂環族グリコールはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種以上であることが原料入手の汎用性やコストの面で好ましい。また、エチレングリコールを50モル%以上、さらには60モル%以上含むものは成型品の耐衝撃性を向上させる傾向にあり好ましい。

【0028】本発明における好適な非晶性ポリエステルの組み合わせは、具体的には、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール=90~70/10~30//100モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/1, 2-プロピレングリコール=100//80~50/20~50モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/1, 3-プロピレングリコール=95~80/5~20//90~70/10~30モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール=95~70/5~3

0//90~50/10~50モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/2-メチル-1, 3-プロパンジオール=100//60~80/4, 0~20モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/2-メチル-1, 3-プロパンジオール=95~80/5~20//70~90/30~10モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=100//85~60/15~40モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=95~80/5~20//90~70/10~30モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/ジエチレングリコール=100//75~50/25~50モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/ジエチレングリコール=95~80/5~20//90~75/10~25モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/1, 4-シクロヘキサンジメタノール=100//80~60/20~40モル%が挙げられる。

【0029】さらには、テレフタル酸//エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=100//85~60/15~40モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=95~80/5~20//90~70/10~30モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/ジエチレングリコール=100//75~50/25~50モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/ジエチレングリコール=95~80/5~20//90~75/10~25モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/1, 4-シクロヘキサンジメタノール=100//80~60/20~40モル%であることがさらに好ましい。

【0030】この中でもエチレングリコールとネオペンチルグリコール(60/40~90/10(モル比))、エチレングリコールと1, 4-シクロヘキサンジメタノール(60/40モル~90/10(モル比))の組み合わせは、異形押し加工性と成形品の透明性を両立させやすく、さらにはエチレングリコールとネオペンチルグリコールの組み合わせであれば最も好ましい。

【0031】本発明の(ア)非晶性ポリエステル樹脂は、上記のエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール以外の他の多価アルコール成分が共重合されていても良く、例えば1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ノナンジオール、ダイマージオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテ

トラメチレングリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルヒドロキシピバリン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン等が使用できる。

【0032】本発明に用いられる(イ)反応性化合物は、ポリエステルを持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応し得る官能基が分子内にあれば特に限定されないが、そのような官能基を1分子あたり2個以上持つことが樹脂全体に一部架橋を導入する点で好ましい。反応性化合物の効果により、溶融押出時においてポリエステルを持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応性化合物の反応物が生成する際、一部が架橋生成物となることによって溶融強度向上効果を得ることができるのである。

【0033】(イ)反応性化合物の持つ官能基の具体例としては、例えば、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、カルボン酸金属塩、エステル基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボジイミド基、グリシジル基等の官能基、さらにはラクトン、ラクチド、ラクタム等ポリエステル末端と開環付加する官能基が挙げられるが、溶融押出時にヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応するものであればいかなるものでも良い。また、1分子中に異なった種類の官能基を持つことも差し支えない。このうち、好ましい官能基としては、反応の速さよりグリシジル基あるいはイソシアネート基等があげられる。

【0034】(イ)反応性化合物中の官能基の形態はいかなるものでも可能である。例えばポリマーの主鎖に官能基が存在するもの、側鎖に存在するもの、末端に存在するもの全てが可能であり、また低分子量の化合物に官能基が付加したものでも可能である。一例としてスチレン/メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体、ビスフェノールA型やクレゾールノボラック、フェノールノボラック型のエポキシ系硬化剤、イソシアネート系硬化剤等があるがこれらのいかなるものでもよく、またこれらを混合して使用することももちろん可能である。

【0035】(イ)反応性化合物の重量平均分子量は、製品の耐折り曲げ白化性及び未反応物の製品表層へのブリードアウト抑制を両立するために、200以上50万以下が好ましく、より好ましい上限は500以上、さらに好ましくは700以上、最も好ましくは1000以上である。一方より好ましい下限は30万以下、さらに好ましくは10万以下、最も好ましくは5万以下である。反応性化合物の重量平均分子量が200未満であると未反応の反応性化合物が製品の表面にブリードアウトし、製品の接着性低下、表面の汚染をひきおこす可能性がある。一方50万を越えると折り曲げでも、溶融強度向上剤と非晶性ポリエステル間の相溶性が悪いためかボイド

が発生し、折り曲げ白化する可能性が大きくなる。

【0036】(イ)反応性化合物の添加量は分子量及び官能基の導入数により個々に選定できるが、(ア)非晶性ポリエステル100重量部に対して0.1重量%以上20重量%以下が好ましく、下限は0.5重量%以上、上限は15重量%以下がより好ましい。0.1重量%未満であると目標とした樹脂ダレ抑制効果が発現しないことがあり、また20重量%を超えて添加すると製品の機械的特性に影響を与えることがある。

10 【0037】(イ)反応性化合物を添加した製品の透明性確保は本発明の非常に重要な要件である。透明性確保の方法としては、反応性化合物の屈折率を樹脂の屈折率と合わせる、反応性化合物の製品中での分散粒径を可視光の波長以下の非常に微細なものとする等の種々の方法が考えられるが、製品の透明性が確保されていればいかなる方策を用いることも可能である。

20 【0038】本発明のポリエステル樹脂組成物は、必須成分である(ア)非晶性ポリエステル、(イ)反応性化合物の他に(ウ)結晶性ポリエステルおよび/または(エ)結晶核剤を含む必要がある。

【0039】本発明に用いられる(ウ)結晶性ポリエステル樹脂と言う結晶性とは以下のように定義する。すなわち示差走査熱量計(DSC)を用いて-100℃から300℃まで20℃/分の速度で昇温した後、50℃/minで300℃から-100℃まで冷却し、次に-100℃から300℃まで20℃/minの速度で再度昇温する。その2度の昇温過程のどちらかに明確な融解ピークを持つことを示す。

30 【0040】本発明に用いられる(ウ)結晶性ポリエステルの融点は90~220℃であることが好ましい。より好ましい下限は100℃、さらに好ましくは110℃である。一方より好ましい上限は200℃、さらに好ましくは190℃である。融点が90℃未満になると結晶性が低下することにより、耐溶剤性や耐洗剤性が低下することがある。一方融点が220℃を越えると異形押し出し加工する際の押し出し機バレル温度を高く設定する必要が生じるため、ポリエステルの加水分解により分子量が低下するため加工時の樹脂ダレが生じたり、成形品の機械的強度の低下が起こったりする場合がある。

40 【0041】本発明に用いられる(ウ)結晶性ポリエステルは、その全グリコール成分を100モル%としたとき、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールのうち少なくとも1種を50モル%以上含むことが好ましい。より好ましくは55モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上である。耐溶剤性を発揮させるためには成形品中に存在する結晶性ポリエステルを速やかに結晶化させることが重要であるが、十分な結晶性を付与するには上記成分を50モル%以上含むことが好ましい。逆に50モル%未満になる

と耐溶剤性が低下する虞がある。上記成分の中でも特にエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールを使用すると比較的結晶化が速やかに進行するので耐溶剤性の観点より好ましい。

【0042】本発明に用いられる(ウ)結晶性ポリエステル樹脂は、上記のエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール以外の他の多価カルボン酸成分、多価アルコール成分が共重合されていても良く、例えば多価カルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン酸、ダイマー酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリメリット酸等の公知のものが使用できる。一方多価アルコール成分としては1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ノナンジオール、ダイマージオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルヒドロキシビバリン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン等が使用できる。

【0043】本発明において用いられる(ア)非晶性ポリエステル樹脂及び(ウ)結晶性ポリエステル樹脂の組成を決定する方法としては例えばポリエステル樹脂を重クロロホルム等の溶媒に溶解して測定する¹H-NMRや¹³C-NMR、ポリエステル樹脂のメタノリシス後に測定するガスクロマトグラフィーによる定量等が挙げられる。これらのうち、¹H-NMRが簡便であり好ましい。

【0044】本発明に用いられる(ア)非晶性ポリエステル樹脂及び(ウ)結晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量は、好ましくは15000~40000、より好ましくは18000~35000、さらに好ましくは20000~35000である。数平均分子量が15000未満であると、樹脂凝集力不足のために成形品の強伸度が不足し、脆くなって使用できない場合がある。一方、40000以上になると溶融粘度が上がり過ぎるために、異形押出し加工するのに最適な温度も上がってしまう、結果的に異形押出し性を悪くしてしまう虞がある。

【0045】本発明に用いられる(ア)非晶性ポリエステル樹脂及び(ウ)結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、好ましくは100当量/10⁶g以下、より好ましくは50当量/10⁶g以下、さらに好ましくは40当量/10⁶g以下である。酸価が100当量/10⁶gを越えると、異形押出し加工時に樹脂を加熱する際、加水分解

がより促進され、できあがった成形品の機械的強度が低下することがある。また、樹脂の分解が進むことにより、加工時の樹脂ダレも悪化する場合がある。

【0046】本発明のポリエステル樹脂組成物には、(エ)結晶核剤を添加することができる。この場合、結晶核剤の配合下限は好ましくは0.1重量部、配合上限は好ましくは10重量部である。より好ましくは、下限0.5重量部、上限5重量部である。配合量が0.1重量部より少ないと、微結晶化に効果を持たず、耐溶剤性効果が薄れることがある。逆に、10重量部を越えると、異形押出し加工時の流動性や、成形品としての機械的物性が低下することがある。結晶核剤は結晶性ポリエステルの結晶化速度や、非晶性ポリエステルの配向を速め、速やかに結晶化、配向化を完了させると共に、結晶核の数を調節することにより球晶の大きさもコントロールできる。生成する球晶の直径が可視光の波長以下の非常に微細な結晶であれば、樹脂結晶化後も透明性を失わず、成形品の透明性と耐溶剤性を両立することが容易になる。なお、球晶の直径は、300nm以下、さらには200nm以下、特に100nm以下が好ましい。結晶核剤の具体例としてはタルク、シリカ、グラファイト、炭素粉、ピロフェライト、石膏、中性粘土等の無機質微粒子や、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、硫酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、シュウ酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、サリチル酸塩、酒石酸塩、スルホン酸塩、モンタン酸ワックス塩、モンタン酸ワックスエステル塩、テレフタル酸塩、カルボン酸塩、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸とからなるイオン性共重合体等が挙げられる。それらの中で、特に透明性と耐溶剤性に対して効果の大きいものは、シュウ酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、サリチル酸塩、酒石酸塩、スルホン酸塩、モンタンワックス塩、モンタンワックスエステル塩、テレフタル酸塩、カルボン酸塩、 α -オレフィンである。

【0047】非晶性ポリエステルは一般的には耐溶剤性に乏しく、溶剤の接触等により表面が荒れたり非晶性樹脂でありながら溶剤の接触により結晶白化する。この理由は明らかでないが、溶剤等がポリマー分子を膨潤させて分子運動が活発化した結果、ポリエステル分子のセグメントが部分的に結晶化するのかも知れない。本発明は非晶性ポリエステルに(ウ)結晶性ポリエステルおよび/または(エ)結晶核剤を加えることにより、耐溶剤性を向上させることが出来る。これは、できあがった成形品中に存在する結晶性ポリエステルまたは結晶核剤が存在するため、ポリエステルが溶剤と接触した際に光の波長以下の結晶を速やかに生成するため、見た目には透明性を損なわなくなり、さらに結晶化することにより溶剤が成形品表面に付着しても樹脂の膨潤が起こらず、分子運動が妨げられるためと考えられるが、理由の如何によるものではない。またさらに、(ウ)結晶性ポリエステ

ルおよび(エ)結晶核剤の効果としてさらなる異形押出製品のエッジ精度向上があげられる。これは結晶化による溶融強度向上によるものと考えられるが、理由の如何によるものではない。

【0048】なお、(ウ)結晶性ポリエステルおよび(エ)結晶核剤は両方が用いられていることがより好ましい。これは、結晶性樹脂が結晶核剤の影響により成形品自身の透明性を損なわない程度に速やかに結晶化するものと考えられる。

【0049】本発明のポリエステル樹脂組成物は、結晶性ポリエステルの添加する場合には、ポリエステル

(ア)と(ウ)の合計を100重量部とした場合に、(ア)非晶性ポリエステルの配合下限は好ましくは30重量部、より好ましくは50重量部、さらに好ましくは6.5重量部であり、配合上限は好ましくは97重量部、より好ましくは90重量部である。(イ)結晶性ポリエステルの配合下限は好ましくは3重量部、より好ましくは10重量部であり、配合上限は好ましくは70重量部、より好ましくは50重量部、さらに好ましくは35重量部である。非晶性ポリエステルの配合量が30重量部未満であると、異形押出し加工時に樹脂ダレを起こさないようにする上で加工温度での粘弾性を調整しづらく、また、出来上がった成形品の結晶性が顕著となるため外観の白化を起こすことがある。また非晶性ポリエステルの配合量が97重量部を越えると、結晶性樹脂の効果が十分現れず、非常に高い成形品の耐溶剤性や耐洗剤性が出現しないことがある。

【0050】本発明に用いられるポリエステル樹脂組成物の、220℃、剪断速度100sec⁻¹のときの溶融粘度は、好ましくは6000~600000dPa・sec、より好ましくは7000~100000dPa・sec、さらに好ましくは8000~50000dPa・secである。溶融粘度が6000dPa・sec未満だと加工時の樹脂ダレが悪化する場合がある。一方600000dPa・secを越えると溶融粘度が高すぎて、生産性が低下するため実用的でないことがある。

【0051】本発明のポリエステル樹脂には、加工時のポリエステル樹脂の熱劣化を抑制する(熱劣化による樹脂の着色や樹脂ダレの発生を防止する)ために酸化防止剤を配合した組成物にして使用するのが望ましい。当該酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、有機亜リン酸エステル系化合物等が好適である。

【0052】本発明において、樹脂の溶融強度を向上させ、樹脂ダレを防止するために超高分子量のアクリル系高分子や、フッ素系高分子を共重合したアクリル系高分子をさらに添加することも可能である。特にアクリル系変性フッ素系高分子(商品例として三菱レイヨン社の「メタブレンA-3000」)は、極少量の添加量で容易に粘弾性を調整できるので、異形押出し用途に好適である。添加量はポリエステル100部に対し、0.01

部以上1部以下が好ましい。より好ましくは、0.02部以上0.5部以下である。

【0053】本発明の樹脂組成物において、(ア)非晶性ポリエステル、(イ)反応性化合物、さらに(ウ)結晶性ポリエステルおよび/または(エ)結晶核剤を配合する方法に関しては溶融押出し時にポリエステル樹脂中に圧入する方法、押出し前にポリエステル樹脂のペレットに添加する方法、一旦ポリエステル樹脂に添加混練しておき、再度押出す方法等が考えられるが、いかなる方法で実施することも可能である。

【0054】本発明の樹脂組成物を異形押し出しする条件としては、溶融状態におけるポリエステル樹脂と反応性化合物の混合が必要であるため、溶融体の混合効果があるものが必要である。具体的には一軸式の押出機、二軸式の押出機等があるが、異形押出時に樹脂と反応性化合物が充分混合されていれば良い。さらに、まず樹脂と反応性化合物を添加混練しておき、混練後のポリマーを再度押出す手段も問題なく使用できる。また、温度条件としては、押出に用いるポリエステル樹脂が溶融流動できる範囲であればいかなる温度でも問題ないが、ポリエステル樹脂の性質上、100℃以上350℃以下と考えられ、より好ましくは150℃以上300℃以下が好適である。温度が低すぎるとポリマーを送り出しできないかまたは押出機に過大な負荷がかかり、逆に温度が高すぎるとポリマーが熱劣化を起こすため、好ましくない。異形押出における吐出量、その他の条件に関しては、機台の適正条件に適宜調整することで設定可能である。

【0055】本発明のポリエステル樹脂組成物には、用途に応じて他の成分も適宜添加することができる。例えば、耐衝撃性向上剤、充填剤、紫外線吸収剤、表面処理剤、滑剤、光安定剤、顔料、帯電防止剤、抗菌剤、架橋剤、イオウ系酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、加工助剤、発泡剤等があげられる。

【0056】

【実施例】本発明を更に詳細に説明するために以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。

【0057】合成例に記載された測定値は以下の方法によって測定したものである。

【0058】ポリエステル組成：樹脂を重クロロホルムに溶解し、¹H-NMRにより定量した。

【0059】ガラス転移温度、融点：示差走査熱量計を用い、測定試料10mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封し20℃/minの昇温速度で測定した。

【0060】数平均分子量、重量平均分子量：ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として用いてゲル浸透クロマトグラフィによりポリスチレン換算値として求めた。

【0061】酸価：クロロホルム30mlに樹脂1gを溶解し、0.1N水酸化カリウムエタノール溶液で滴定

して求めた。指示薬はフェノールフタレインを用いた。

【0062】 熔融強度：回転数100rpm、全バレル温度200℃に設定した押出機（株式会社東洋精機製作所製「ラボプラストミル」、L/D=30、スクリー径=20mm、フルフライト、圧縮比2.0、押出し孔と地面との距離：1mを用い、使用するポリマーを吐出量48g/分で水平方向に押出した時のポリマーの吐出時から地面につくまでの時間を測定し、評価した。この時間が長いほど、ポリマーが自重に負けて細化しないため、熔融強度が高いと判断できる。

【0063】 <非晶性ポリエステル（A）の合成例> 攪拌機、温度計、流出用冷却器を装備した反応缶内にテレフタル酸ジメチル960重量部、エチレングリコール527重量部、ネオペンチルグリコール156重量部、テトラブチルチタネート0.34重量部に加え、170～220℃で2時間エステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、反応系を220℃から270℃まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧してゆき、60分かけて500Paとした。そしてさらに130Pa以下で55*

*分間重縮合反応を行い、非晶性ポリエステル（A）を得た。

【0064】 非晶性ポリエステル（A）はNMR分析の結果、ジカルボン酸成分はテレフタル酸100モル%、ジオール成分はエチレングリコール80モル%、ネオペンチルグリコール20モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は78℃、数平均分子量は28000、酸価30当量/10⁶gであった。

【0065】 非晶性ポリエステル（B）～（D）は、非晶性ポリエステル（A）と同様にして製造を行った。組成、及び測定結果を表1に示す。（数値は樹脂中のモル%）

【0066】 結晶性ポリエステル（a）～（d）は、非晶性ポリエステル（A）と同様にして製造を行った。組成、及び測定結果を表1に示す。（数値は樹脂中のモル%）

【0067】

【表1】

		合成例							
		非晶性ポリエステル				結晶性ポリエステル			
		A	B	C	D	a	b	c	d
酸	テレフタル酸	100	88	90	100	63	65	68	80
	イソフタル酸			10		10		32	20
	アジピン酸		12			27	35		
	グリコール								
	エチレングリコール	80	78	72	71		35		100
	ネオペンチルグリコール	20							
	2-メチル-1,3-プロパンジオール		22						
	1,3-プロパンジオール			28					
	シクロヘキサジメタノール				29				
	1,4-ブタンジオール					100	64	93	
物性	1,6-ヘキサジオール								
	ポリテトラメチレングリコール(分子量1000)						1	7	
	数平均分子量	28000	25000	33000	29000	18000	26000	34000	25000
	ガラス転移温度(℃)	78	55	58	78	-6	-9	-32	70
	融点(℃)	なし	なし	なし	なし	160	135	142	198
	酸価(当量/10 ⁶ g)	30	16	38	25	28	30	32	15

【0068】 <反応性化合物（H）の合成例> 攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器にメチルエチルケトン50部をいれ70℃に昇温した後、スチレン36.4重量部、グリシジルメタクリレート37.3重量部、メチルメタクリレート26.3重量部の混合物と、アゾビスジメチルバレロニドリル2部を50部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を1.2ml/minで反応器中のメチルエチルケトンに滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。その後、減圧することにより、メチルエチルケトンを反応器中から除去し、反応性化合物（H）を得た。

【0069】 この反応性化合物（H）はNMR分析の結果、モノマー成分はスチレン40モル%、グリシジルメタクリレート30モル%、メチルメタクリレート30モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は50℃、重量平均分子量は25000であった。

【0070】 <実施例1> 非晶性ポリエステル（A）を90重量部、結晶性ポリエステル（a）を10重量部、反応性化合物（H）10重量部、結晶核剤ステアリン酸

ナトリウム1重量部、安定剤としてトリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート0.3重量部を混合し、該混合物を、回転数30rpm、全バレル温度180℃に設定した押出機（株式会社東洋精機製作所製「ラボプラストミル」、L/D=30、スクリー径=20mm、フルフライト、圧縮比2.0）で混練した。混練した樹脂を、押出機に取り付けたASTM Extrusion Die No. 1 Garvey Typeより異形押出し加工して成形品の成形品引取り状況と製品精度を評価した。評価基準は◎：「引き取りは樹脂のタレもなくスムーズなものであり、ダイ～サイジング間での成形品のエッジ形状精度が非常に高いものであった。」、○：「引き取りは樹脂のタレもなくスムーズなものであり、ダイ～サイジング間での成形品のエッジ形状精度が高いものであった。」、×：「樹脂のタレが生じ、サイジング工程へ移ることができなかった。」とした。樹脂の熔融強度の評価結果と併せて、表2、3に示す。

【0071】 <実施例2～10、比較例1～4> 表2、

3に記載した原料を用いて実施例1と同様にして行った。

【0072】尚、表2、3に記載された結晶核剤、安定剤、添加剤は以下の化合物を意味する。

I：ステアリン酸ナトリウム

II：トリス（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート

*

*III：三菱レイヨン社の「メタブレンA-3000」

【0073】また表中のポリエステル量、反応性化合物量、結晶核剤量、安定剤量、添加剤量における数値は重量部である。

【0074】

【表2】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
非晶性ポリエステル	A	90	86	78					93	80	90
	B				80						
	C					88					
	D						93	85			
結晶性ポリエステル	a	10	14	22		5		15			10
	b						7				
	c				20	7			7		
	d									20	
反応性化合物	H	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
結晶核剤	I	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
安定剤	II	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
添加剤	III										0.1
評価	溶融強度(秒)	22	23	24	23	22	21	22	21	23	25
	樹脂ダレ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	透明性	4	4	5	4	4	4	4	5	5	4
	耐溶剤性	5	5	5	5	5	4	4	4	5	5

【0075】

20 【表3】

		比較例			
		1	2	3	4
非晶性ポリエステル	A	100		90	
	B				
	a			10	
	c				100
結晶性ポリエステル	d		100		
	H	10			10
	I			1	1
	II	0.3	0.3	0.3	0.3
評価	溶融強度(秒)	20	-	13	26
	樹脂ダレ	○	-	○	◎
	透明性	4	-	4	1
	耐溶剤性	1	-	5	-

比較例2は溶融せず成形できなかった
比較例4では透明性が良くないので、耐溶剤性の評価を行っていない

【0076】表中透明性と耐溶剤性の評価方法は下記の通りである。

【0077】透明性：成形品を目視で比較し以下の判断基準で評価を行った。（5：極透明、4：透明性良好、3：透明、2：わずかに不透明、1：少し不透明。）

【0078】耐溶剤性：成形品をメチルエチルケトンに10分間浸漬後、白化、膨潤が起こっているかを目視で比較し以下の判断基準で評価を行った。（5：変化無し、4：やや膨潤するが大きな変化はなし、3：白化が起る、2：白化が起りかつ表面が少し膨潤する、1：白化が起りかつ表面が溶ける）

【0079】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物は、非晶性ポリエステル樹脂に反応性化合物を配合した樹脂組成物において、さらに結晶性ポリエステルおよび／または結晶核剤を配合することにより、異形押出し加工時に樹脂ダレを起こさず、ダイ・サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度が向上し、製品に透明性、耐折曲げ白化性を付与し、さらにその成型品は耐溶剤性、耐洗剤性に優れるものである。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA44 AA45 AA46 AA71 AA81
AA84 AB03 AB18 AB24 AB25
AB26 AC09 AC11 AC12 AC19
AE22 AH03 BB06 BC06 BC07
4F207 AA24 KA01 KA17 KA20
4J002 AE032 BB082 CD053 CD063
CF032 CF041 CF051 CF052
DA027 DE077 DE137 DE147
DG037 DG057 DH047 DH057
DJ007 DJ017 DJ047 EA036
EG017 EG027 EG077 EH076
EJ027 EL036 ER006 EV237
GL00